



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C07C 209/48, 211/27, 211/29, 213/02, 217/58, C07D 213/38, B01J 23/74</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/46179</p> <p>(43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00586</p> <p>(22) 国際出願日 2000年2月3日(03.02.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/26887 1999年2月4日(04.02.99) JP 特願平11/156052 1999年6月3日(03.06.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 財団法人 相模中央化学研究所 (SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER)[JP/JP] 〒229-0012 神奈川県相模原市西大沼4丁目4番1号 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 淵上高正(FUCHIGAMI, Takamasa)[JP/JP] 〒228-0814 神奈川県相模原市南台6-4-12 Kanagawa, (JP) 高見澤聡(TAKAMIZAWA, Satoshi)[JP/JP] 〒257-0014 神奈川県秦野市今泉650-203 Kanagawa, (JP) 若狭のり子(WAKASA, Noriko)[JP/JP] 〒229-1133 神奈川県相模原市南橋本3-5-17 Kanagawa, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。</p>
<p>(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC PRIMARY AMINE BY LOW-PRESSURE HYDROGENATION OF AROMATIC NITRILE</p> <p>(54)発明の名称 芳香族ニトリルの低圧水素添加による芳香族第一級アミンの製造方法</p> <p>(57) Abstract A process for producing an aromatic primary amine, characterized by hydrogenating an aromatic nitrile at a low partial pressure of hydrogen in a heterogeneous system comprising a nonreducing polar solvent and a supported nickel catalyst suspended therein. By the process, an aromatic primary amine which is industrially useful as a medicine, agricultural chemical, dye, surfactant, chemical, etc. can be produced in a high yield.</p>		

(57)要約

本発明は、非還元性極性溶媒中にニッケルの担持触媒を懸濁させた不均一系で芳香族ニトリルを低水素分圧下に水素添加することを特徴とする芳香族第一級アミンの製造方法を提供する。本発明の方法により、医薬、農薬、染料、界面活性剤、化学薬品等の工業的に有用な芳香族第一級アミンを収率良く製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	YU	ユーゴスラヴィア
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	ZA	南アフリカ共和国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク		
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール		
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ		
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー		
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

芳香族ニトリルの低圧水素添加による芳香族第一級アミンの製造方法

5 技術分野

本発明は、低圧条件で芳香族ニトリルを水素添加し、収率良く芳香族第一級アミンを製造する方法に関する。

背景技術

10 芳香族アミンは工業原料として有用な化合物であり、医薬、農薬、染料、界面活性剤、化学薬品等多方面にわたって使用されている。脂肪族ニトリルを水素添加して第一級アミンを製造する方法に関しては多くの提案がなされている。しかしながら、芳香族ニトリルの水素添加においては、芳香環の水素化が進行したり、第二級アミンが多量に副生する等、脂肪族ニトリルに比べて芳香族ニトリルの水素添加による第一級アミンの製造は極めて困難であることは当業界
15 ではよく知られている。事実、これまで提案されている方法としては以下の4つの方法しかなく、しかも使用されている芳香族ニトリルとしては芳香環上に置換基を有していないベンズニトリル、3-シアノピリジン、イソフタロニトリルに限られていた。

20 (1) Japan Kokai Tokkyo Koho JP 62/129257ではアンモニアの共存下でラネーニッケルまたはラネーコバルトを用いてベンズニトリルを還元する方法が提案されているが、水素圧が100kg/cm²Gと極めて高圧の反応条件を必要とし、工業的に実施するには困難である。

25 (2) US 4254059では、ルテニウム-ホスフィン錯体触媒を用いてベンズニトリルを水素添加しているが、ルテニウムは貴金属の一種であり経済的に採用しがたい。また、配位子であるホスフィンも高価である上、18-クラウン-6のような極めて高価な添加剤を必要としており、工業的には採用できない。

(3) Japan Kokai Tokkyo Koho JP 05/097776では、ベンゾニトリル及び3-シアノピリジンをコバルトのアルミナ担持触媒及びロジウムのシリカ担持触媒を用いて水素添加する方法が提案されているが、ロジウム及びコバルトは貴金属の一種であり経済的には採用しがたい。また、多量のアンモニアを溶媒として使用しているため、触媒金属の溶出が起り触媒寿命が短くなり、工業的に実施するのは困難である。この明細書中には、ニッケル-シリカ触媒を用いて脂肪族ニトリルであるコハク酸ニトリルを水素添加した例が示されているが、ニッケルを基質に対して54.4モル%も使用しており、触媒効率は極めて悪い。

(4) US 3069469では、イソフタロニトリルを、コバルト-ニッケル触媒を用いて水素添加する方法が提案されているが、水素圧が175~245kg/cm²Gという極めて高圧の反応条件を必要とし、工業的には採用しがたい。

発明の開示

本発明の目的は、従来の技術が抱えていた上記のような多くの欠点を克服し、芳香族ニトリルを低圧で水素添加して収率良く芳香族第一級アミンを製造する方法を提供することにある。そこで、本発明者は鋭意検討を重ねた結果、特定条件下でニッケル担持触媒を用いて芳香族ニトリルを水素添加することにより、芳香族第一級アミンを低圧低温で製造しうることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は、非還元性極性溶媒中にニッケルの担持触媒を懸濁させた不均一系で芳香族ニトリルを低水素分圧下に水素添加することを特徴とする芳香族第一級アミンの製造方法に関するものである。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

発明を実施するための最良の形態

本発明における芳香族ニトリルには、芳香環上にシアノ基を複数有するフタロニトリル、イソフタロニトリル、テレフタロニトリル等のような芳香族ポリニトリルも含まれる。本発明における芳香族とは、炭化水素系芳香族及び複素

環式芳香族を示すものであり、反応に関与しない置換基を1個以上有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基等が例示できる。反応に関与しない置換基としては、アルキル基、芳香族基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキルチオ基、フェニルチオ基、シリル基、シリルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、アミド基、水酸基等、並びにこれらを複数組み合わせた置換基が例示でき、置換基を2個以上有する場合には各々異なってもよい。複数組み合わせた置換基としては、例えばアルコキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シリル化された芳香族基、ニトロフェノキシ基、N, N-ジアルキルアミノ基等を例示できる。芳香族ニトリルの水素添加反応においては、芳香環上の置換基によって反応性が大きく変化するが、本発明の方法においては、これらの置換基を有するものにおいても、効率良く反応が進行する。

本発明において、ニッケルの担持触媒とは担体上にニッケルを担持した触媒である。使用できる担体としては、多孔性の物質であればよく、金属酸化物、複合酸化物、層状粘土化合物、活性炭等が挙げられる。中でもシリカ、アルミナ、活性炭およびこれらの組み合わせからなる担体が、触媒活性、反応効率等の点で好ましい。担持触媒の製造法には特に制限はなく、公知の方法で製造したものを使用できる。たとえば、含浸法、イオン交換法、物理混合法等で調製することができる。触媒金属の担持量には特に制限はないが、総触媒量に対して通常1~80重量%の範囲で選択することができる。使用する触媒の使用量は触媒の担持量等によっても異なり特に制限はないが、基質である芳香族ニトリルに対するニッケルの量を通常0.01~40モル%の範囲から選択することができ、反応効率、経済性等から0.1~20モル%の範囲が好ましい。

本発明における非還元性極性溶媒とは、反応中水素により還元を受けない極性溶媒を意味し、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、フェノール等のアルコール系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、

ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒、水等を例示することができるが、反応効率、収率、選択性、生成物の回収・単離等の点でアルコール系溶媒が好ましい。

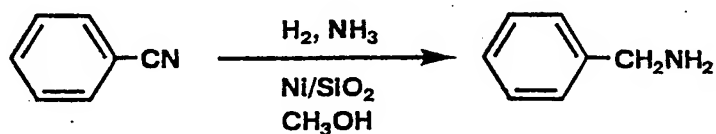
本発明においては、反応は加温加圧下で実施される。反応方法には特に制限はなく、例えば回分式または半回分式の反応方法であってもよい。水素の分圧は通常0.1~50kg/cm²Gの範囲から選ばれるが、安全性、経済性等から19kg/cm²G以下、とくに10kg/cm²G以下の低圧が好ましい。反応温度は通常室温~200℃の範囲を選択することが出来るが、反応効率、安全性、経済性等から80~150℃が好ましい。

本発明を実施するに際しては、アンモニアを共存させることもできる。アンモニアを共存させた場合、選択性および収率が向上する傾向がある。アンモニアを共存させる場合、その使用量に特に制限はないが、基質である芳香族ニトリルに対して通常1~20モル当量とすることが好ましく、反応効率、収率、選択性、経済性等の点から1~4モル当量の範囲が好ましい。

以下、本発明の方法を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

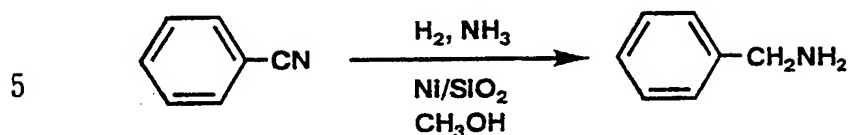
実施例 1



50mlの電磁攪拌式オートクレーブにベンゾニトリル1.03g(10mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および60wt%-ニッケル/シリカ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラ

フィにより分析した結果、収率99.2%でベンジルアミンが生成していた。

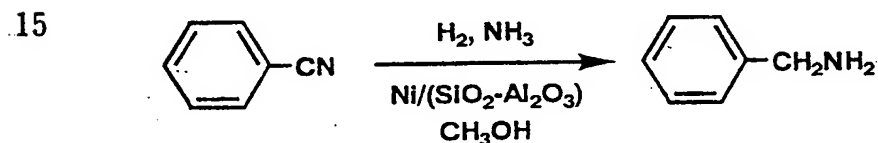
実施例 2



50mlの電磁攪拌式オートクレーブにベンゾニトリル1.03g(10mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および60wt%-ニッケル/シリカ10mg(0.1mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率95.7%でベンジルアミンが生成していた。

10

実施例 3

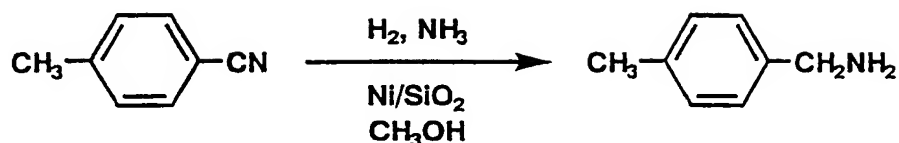


50mlの電磁攪拌式オートクレーブにベンゾニトリル1.03g(10mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および65wt%-ニッケル/シリカアルミナ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率96.1%でベンジルアミンが生成していた。

20

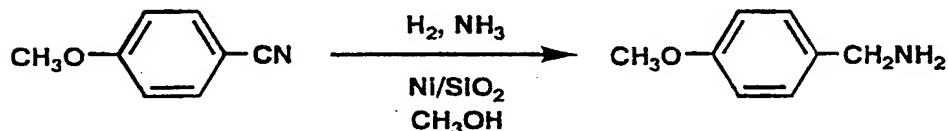
25

実施例 4



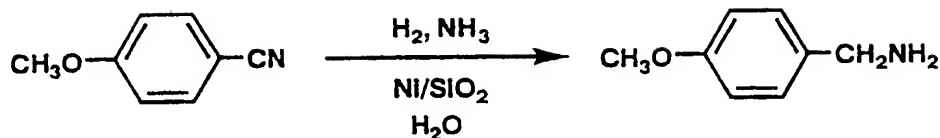
- 5 50mlの電磁攪拌式オートクレープに4-トルニトリル1.17g(10mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および60wt%-ニッケル/シリカ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率99.3%で4-メチルベンジルアミンが生成していた。

実施例 5



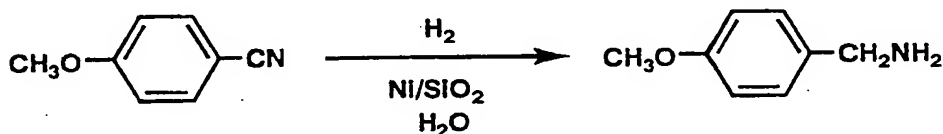
- 15 50mlの電磁攪拌式オートクレープに4-メトキシベンゾニトリル1.33g(10mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および60wt%-ニッケル/シリカ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率96.9%で4-メトキシベンジルアミンが生成していた。

実施例 6



- 5 50mlの電磁攪拌式オートクレーブに4-メトキシベンゾニトリル1.33g(10mmol)、
2.5%-アンモニア水10ml(アンモニア15mmol)、および60wt%-ニッケル/シリカ50
mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全
圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応
10 を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィに
より分析した結果、収率92.1%で4-メトキシベンジルアミンが生成していた。

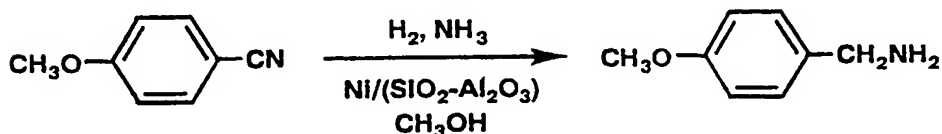
実施例 7



15

- 50mlの電磁攪拌式オートクレーブに4-メトキシベンゾニトリル1.33g(10mmol)、
水10ml、および60wt%-ニッケル/シリカ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²G
を導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸
次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、
20 得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率74.9%で4-
メトキシベンジルアミンが生成していた。

実施例 8

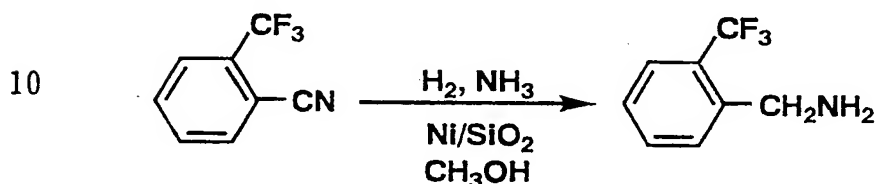


25

50mlの電磁攪拌式オートクレーブに4-メトキシベンゾニトリル1.33g(10mmol)、

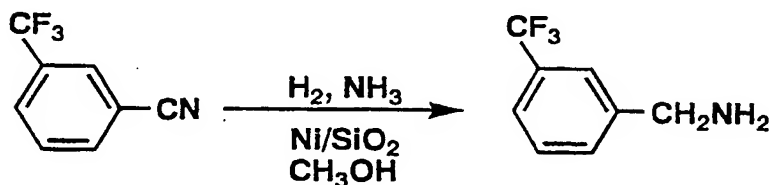
2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および65wt%-ニッケル/シリカアルミナ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、定量的に4-メトキシベンジルアミンが生成していた。

実施例 9



50mlの電磁攪拌式オートクレーブに2-トリフルオロメチルベンゾニトリル1.71g(10mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および60wt%-ニッケル/シリカ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率96.9%で2-トリフルオロメチルベンジルアミンが生成していた。

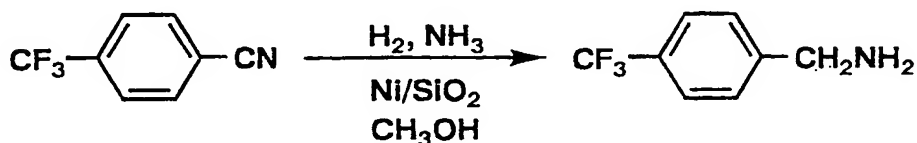
実施例 10



50mlの電磁攪拌式オートクレーブに3-トリフルオロメチルベンゾニトリル1.71g(10mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、およ

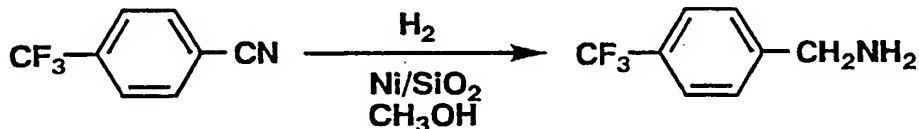
び60wt%-ニッケル/シリカ50mg (0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率86.5%で3-トリフルオロメチルベンジルアミンが生成していた。

実施例 1 1



50mlの電磁攪拌式オートクレーブに4-トリフルオロメチルベンゾニトリル1.71g (10mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液10ml (アンモニア20mmol)、および60wt%-ニッケル/シリカ50mg (0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率98.1%で4-トリフルオロメチルベンジルアミンが生成していた。

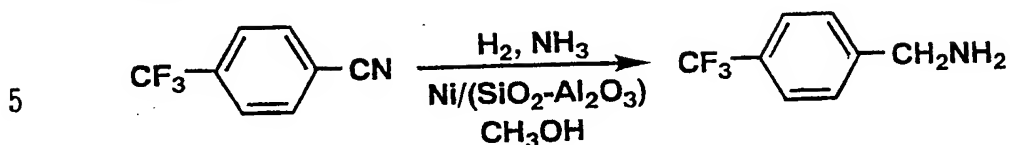
実施例 1 2



50mlの電磁攪拌式オートクレーブに4-トリフルオロメチルベンゾニトリル1.71g (10mmol)、メタノール 10ml、および60wt%-ニッケル/シリカ50mg (0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析し

た結果、収率77.8%で4-トリフルオロメチルベンジルアミンが生成していた。

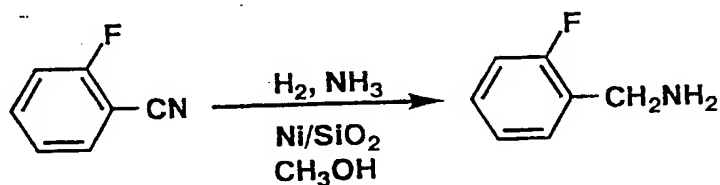
実施例 13



50mlの電磁攪拌式オートクレーブに4-トリフルオロメチルベンゾニトリル1.71g(10mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および65wt%-ニッケル/シリカアルミナ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率98.6%で4-トリフルオロメチルベンジルアミンが生成していた。

10

15 実施例 14

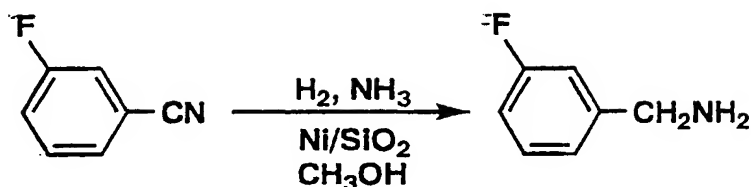


50mlの電磁攪拌式オートクレーブに2-フルオロベンゾニトリル1.21g(10mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および60wt%-ニッケル/シリカ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率98.1%で2-フルオロベンジルアミンが生成していた。

20

25

実施例 15



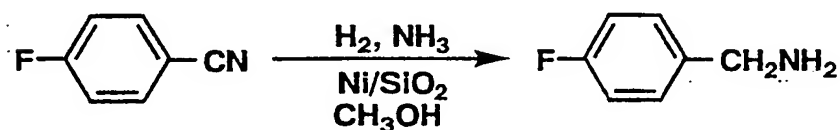
5

50mlの電磁攪拌式オートクレーブに3-フルオロベンゾニトリル1.21g(10mmol)、
2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および60wt%-ニッ
ケル/シリカ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120
°Cに加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。
6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロ
マトグラフィにより分析した結果、収率86.5%で3-フルオロベンジルアミンが
生成していた。

10

15

実施例 16

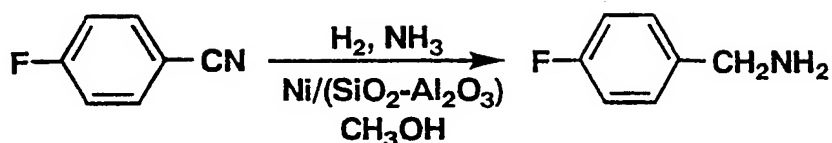


20

50mlの電磁攪拌式オートクレーブに4-フルオロベンゾニトリル1.21g(10mmol)、
2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および60wt%-ニッ
ケル/シリカ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120
°Cに加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。
6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロ
マトグラフィにより分析した結果、収率99.5%で4-フルオロベンジルアミンが
生成していた。

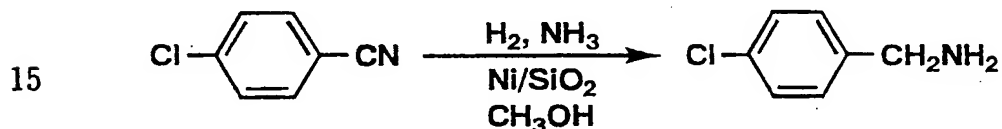
25

実施例 17



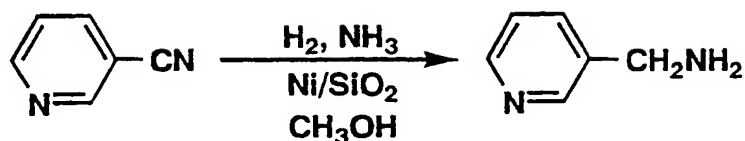
- 5 50mlの電磁攪拌式オートクレープに4-フルオロベンゾニトリル1.21g(10mmol)、
2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および65wt%-ニッ
ケル/シリカアルミナ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速や
かに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪
拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液を
10 ガスクロマトグラフィにより分析した結果、定量的に4-フルオロベンジルアミ
ンが生成していた。

実施例 18



- 15 50mlの電磁攪拌式オートクレープに4-クロロベンゾニトリル1.37g(10mmol)、
2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および60wt%-ニッ
ケル/シリカ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120
20 °Cに加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。
6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロ
マトグラフィにより分析した結果、収率88.2%で4-クロロベンジルアミンが生
成していた。

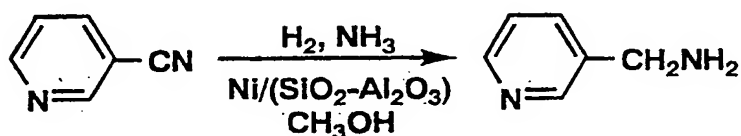
実施例 19



- 5 10mlのオートクレーブに3-シアノピリジン0.104g(1.00mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液1ml(アンモニア2mmol)、および60wt%-ニッケル/シリカ5mg(0.05mmol)を秤取り、水素10kg/cm²Gを導入した。120℃で6時間攪拌した。得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率85.6%で3-アミノメチルピリジンが生成していた。

10

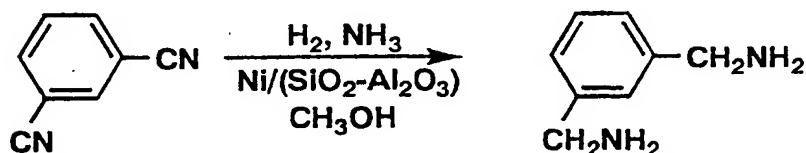
実施例 20



- 15 10mlオートクレーブに3-シアノピリジン0.104g(1.00mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液1ml(アンモニア2mmol)、および65wt%-ニッケル/シリカアルミナ5mg(0.05mmol)を秤取り、水素10kg/cm²Gを導入した。120℃で6時間攪拌した。得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率84.2%で3-アミノメチルピリジンが生成していた。

20

実施例 21

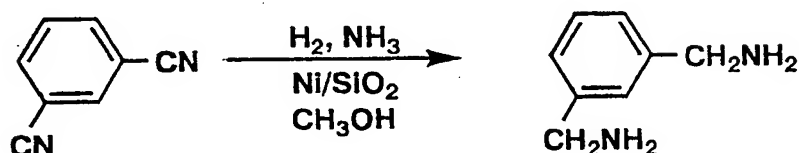


- 25 10mlオートクレーブにイソフタロニトリル0.128g(1.00mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液6ml(アンモニア12mmol)、および65wt%-ニッケル/シリカアルミナ5mg(0.05mmol)を秤取り、水素15kg/cm²Gを導入した。170℃で1時間攪拌

した。得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率81.7%でm-キシリレンジアミンが生成していた。

実施例 2.2

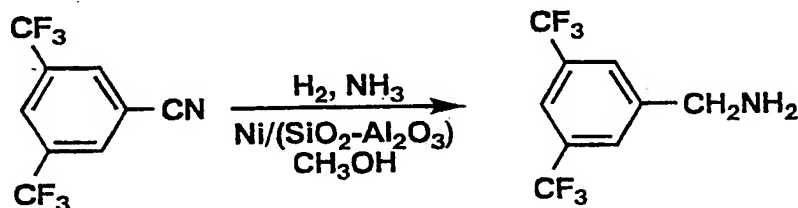
5



10mlオートクレーブにイソフタロニトリル0.128g (1.00mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液6ml (アンモニア12mmol)、および60wt%-ニッケル/シリカ5mg (0.05mmol)を秤取り、水素15kg/cm²Gを導入した。170°Cで2時間攪拌した。得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率79.5%でm-キシリレンジアミンが生成していた。

実施例 2.3

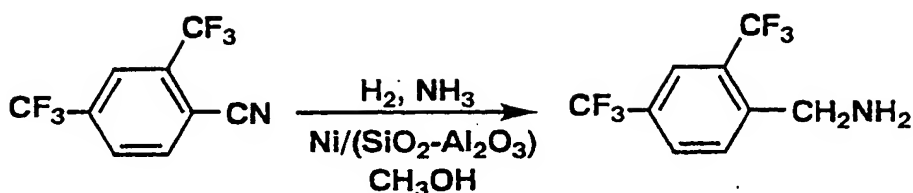
15



20 50ml電磁攪拌式オートクレーブに3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾニトリル2.39g (10mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液10ml (アンモニア20mmol)、および65wt%-ニッケル/シリカアルミナ50mg (0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120°Cに加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率71.4%で3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルアミンが生成していた。

25

実施例 2 4



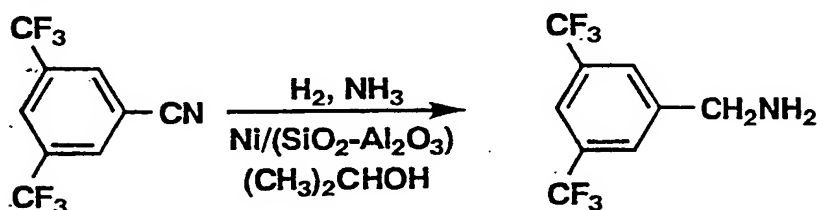
5

50ml電磁攪拌式オートクレーブに2,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾニトリル2.39g(10mmol)、2M-アンモニア性メタノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および65wt%-ニッケル/シリカアルミナ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次供給しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率82.2%で2,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルアミンが生成していた。

10

実施例 2 5

15

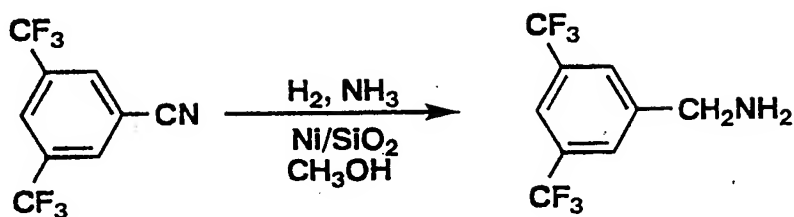


20

50ml電磁攪拌式オートクレーブに3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾニトリル2.39g(10mmol)、2M-アンモニア性2-プロパノール溶液10ml(アンモニア20mmol)、および65wt%-ニッケル/シリカアルミナ50mg(0.5mmol)を秤取り、水素5kg/cm²Gを導入した。速やかに120℃に加熱し、全圧を10kg/cm²Gに保つように水素を漸次提供しながら攪拌した。6時間後に反応を止め、触媒を濾過により除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率85.2%で3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルアミンが生成していた。

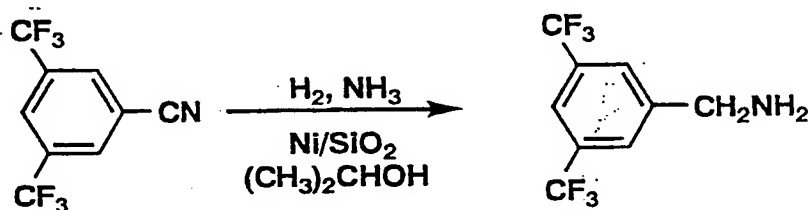
25

実施例 26



10 mlのステンレス製オートクレーブに3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベン
 ゾニトリル0.120g(0.50mmol)、60wt%-ニッケル/シリカ 2.5 mg(0.025mmol)、
 および2M-アンモニア性メタノール溶液1ml(アンモニア2mmol)を仕込み、系内
 を水素ガスで十分置換した後、10kg/cm²Gになるように水素ガスを圧入した。
 加熱攪拌しながら140℃に昇温し、1時間水素化反応を行った。反応終了後、オ
 ートクレーブを室温まで冷却し、続いて水素ガスをパージして常圧に戻し、反
 応液を取り出した。反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収率
 81.2%で3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルアミンが生成していた。

実施例 27



10 mlのステンレス製オートクレーブに3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベン
 ゾニトリル0.120 g(0.50mmol)、60wt%-ニッケル/シリカ 2.5mg(0.025mmol)、
 および2M-アンモニア性2-プロパノール溶液1ml(アンモニア2mmol)を仕込み、
 系内を水素ガスで十分置換した後、10kg/cm²Gになるように水素ガスを圧入し
 た。加熱攪拌しながら120℃に昇温し、2時間水素化反応を行った。反応終了後、
 オートクレーブを室温まで冷却し、続いて水素ガスをパージして常圧に戻し、
 反応液を取り出した。反応液をガスクロマトグラフィにより分析した結果、収
 率92.1%で3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルアミンが生成していた。

産業上の利用可能性

本発明は、低圧条件で芳香族ニトリルを水素添加し、医薬、農薬、染料、界面活性剤、化学薬品等多方面にわたって使用されている工業的に有用な芳香族第一級アミンを収率良く製造する方法を提供しうる。

5

10

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 非還元性極性溶媒中にニッケルの担持触媒を懸濁させた不均一系で芳香族ニトリルを低水素分圧下に水素添加することを特徴とする芳香族第一級アミンの製造方法

5

2. 担持触媒の担体がシリカ、アルミナ、活性炭及びこれらの組み合わせから選ばれたものである、請求項1に記載の方法。

3. 非還元性極性溶媒がアルコール系溶媒から選ばれたものである、請求項1または請求項2に記載の方法。

10

4. 水素分圧が19kg/cm²G以下の低圧である、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の方法。

5. 芳香族ニトリルが芳香環上に置換基を有するものである、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の方法。

6. アンモニアの存在下に実施することからなる、請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の方法。

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C209/48, C07C211/27, C07C211/29, C07C213/02, C07C217/58,
C07D213/38, B01J23/74

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C209/48, C07C211/27, C07C211/29, C07C213/02, C07C217/58,
C07D213/38, B01J23/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, 98/33766, A1 (SHOWA DENKO K.K.), 06 August, 1998 (06.08.98) & EP, 908447, A1	1~6
A	JP, 8-53417, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 27 February, 1996 (27.02.96) (Family: none)	1~6
A	JP, 5-97776, A (Nitto Chem. Ind. Co., Ltd.), 20 April, 1993 (20.04.93) (Family: none)	1~6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 May, 2000 (23.05.00)Date of mailing of the international search report
06 June, 2000 (06.06.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁷ C07C209/48, C07C211/27, C07C211/29, C07C213/02, C07C217/58, C07D213/38, B01J23/74		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁷ C07C209/48, C07C211/27, C07C211/29, C07C213/02, C07C217/58, C07D213/38, B01J23/74		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAPLUS (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	W0, 98/33766, A1 (昭和電工株式会社) 6. 8月. 1998 (06. 08. 98) &EP, 908447, A1	1 ~ 6
A	JP, 8-53417, A (三菱化学株式会社) 27. 2月. 1996 (27. 02. 96) (ファミリーなし)	1 ~ 6
A	JP, 5-97776, A (日東化学工業株式会社) 20. 4月. 1993 (20. 04. 93) (ファミリーなし)	1 ~ 6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日	23. 05. 00	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 本堂 裕司
		4 H 9 0 4 9
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443